

ان احدى مساوىء هذه الطريقة هو عدم توفر قيم الالفة الالكترونية باستثناء عدد محدد من العناصر ، وثمة مشكلة اخرى هو احتمال تواجد الذرات في حالة تهيج وبذلك تكون قيم طاقة التاين والالفة الالكترونية لهذه الذرات مختلفة عما تكون عليه في حالة الركود .

2- طريقة بولنك

في اوائل الثلاثينات ادخل العالم الامريكي Linus pauling طريقة كمية تطبيقية اكثر استعمالا لحساب الكهروسالبية .

فلحساب قيمة كهروسالبية ذرة معينة بطريقة بولنك يمكننا الاعتماد على طاقة الاواصر لجزيئات معينة تحتوي على تلك الذرة . فاذا افترضنا ان الاصرة B--A في جزيئة مثل AB ، هي أصرة تساهمية بحتة ، فان الطاقة المحسوبة لهذه الاصرة ، والتي يرمز لها بالرمز $D_{AB \text{ Calc.}}$ ، تكون مساوية للمعدل الهندسي لطاقات اواصر الجزيئات التساهمية (A--A) و (B--B) اي ان :

$$D_{AB \text{ Calc.}} = \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB})$$

ونظرا لاحتمال وجود فرق في كهروسالبية الذرتين A و B فسوف يكون تكون الاصرة التساهمية البحتة معدوم وبذلك تكون طاقة الاصرة (D_{AB}) أعلى من تلك المحسوبة عن طريق المعدل الحسابي او المعدل الهندسي لطاقة الاصرة التساهمية البحتة بمقدار يساوي ($\Delta(A-B)$) (ويدعى الرمز Δ "دلتا") اي ان :

$$D_{AB(\text{Exp.})} = \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB}) + \Delta_{AB}$$

او

$$D_{AB(\text{Exp.})} = D_{AB(\text{Calc.})} + \Delta_{AB}$$

وقد اطلق بولنك على (Δ_{AB}) اسم طاقة الرزونانس الايوني (Ionic Resonance Energy) ووجد ان قيمة (Δ_{AB}) تكون موجبة دائما وتزداد

كلما ازداد الفرق في الكهروسالبية بين الذرتين المشتركتين في تكوين الأصرة ، وبالتالي تزداد طاقة الرزونانس التي تساعد على استقرارية الجزيئة .

مثال

احسب طاقة الرزونانس الايوني لجزيئة فلوريد الهيدروجين اذا علمت ان طاقة الأصرة H-F عمليا هي 135 كيلو سعرة للمول الواحد . وان طاقات الاواصر لجزيئات H_2 و F_2 تساوي 103 و 33 كيلو سعرة للمول الواحد على التوالي .

الحل

ان المعدل الهندسي لطاقة الأصرة يساوي :

$$\frac{1}{2} (103 \times 33) = 58.30 \text{ KCal mol}^{-1}$$

المعدل الحسابي لطاقة الأصرة يساوي :

$$\frac{103 + 33}{2} = 68 \text{ KCal mol}^{-1}$$

$$D_{\text{HF(Exp.)}} = D_{\text{HF(Calc.)}} + \Delta_{\text{HF}}$$

$$135 = 68 + \Delta_{\text{HF}}$$

طاقة الرزونانس الايوني باستخدام المعدل الحسابي

$$\Delta_{\text{HF}} = 67 \text{ KCal mol}^{-1}$$

المعدل الحسابي

$$135 = 58.30 + \Delta_{\text{HF}}$$

طاقة الرزونانس الايوني باستخدام المعدل الهندسي

$$\Delta_{\text{HF}} = 76.7 \text{ KCal mol}^{-1}$$

المعدل الهندسي

ان الزيادة في طاقة الأصرة (التي يرمز لها بالرمز Δ) هذه في جزيئة مثل HF هي نتيجة الصفة الايونية الجزئية للأصرة بسبب فرق الكهروسالبية بين الذرتين H و F .

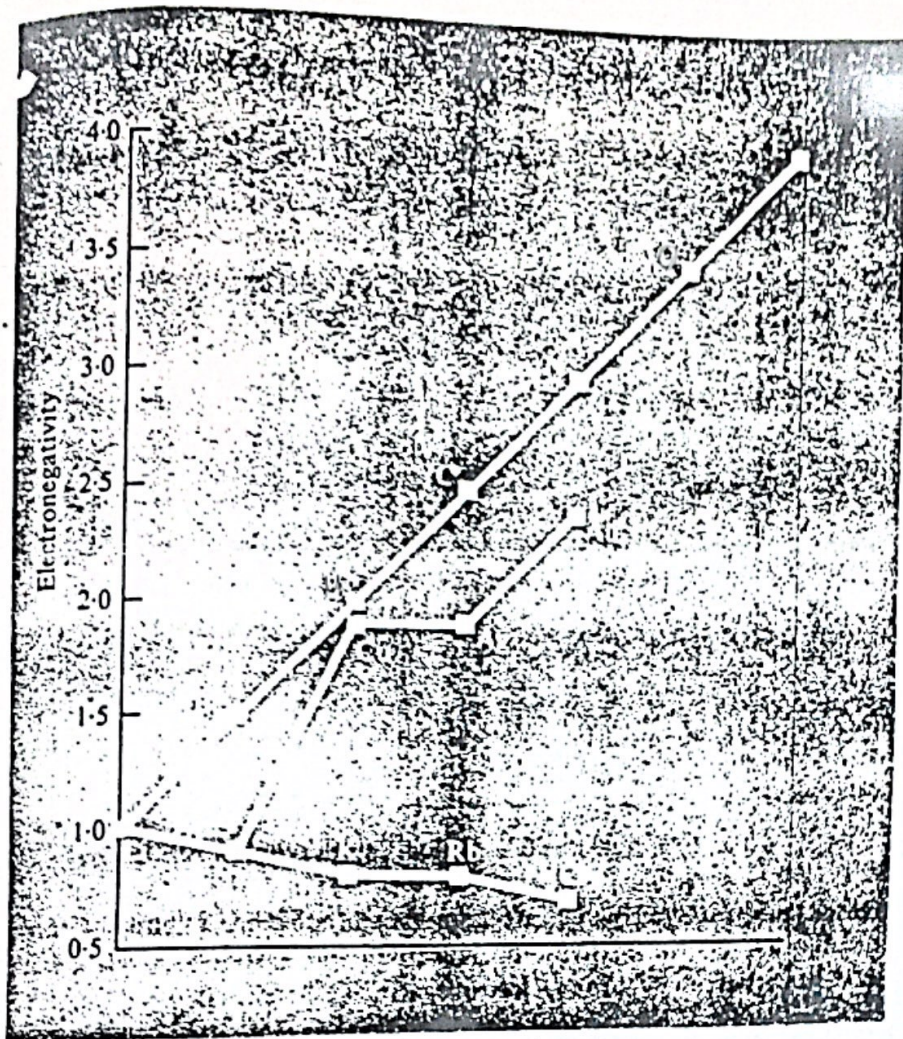
ونتيجة للعلاقة بين Δ_{AB} وبين كهروسالبية الذرات المكونة للجزيئات ثنائية الذرة فقد استطاع بولنك توضيح هذه العلاقة باللاتون التالي:

$$0.208 \sqrt{\Delta_{AB}} = (EN_A - EN_B)$$

حيث EN_A و EN_B تمثلان كهروسالبية العنصرين A و B على التوالي . اما المقدار (0.208) فيمثل معامل تحويل وحدة Δ_{AB} المقاسة بكيلو سعرة للمول الواحد الى وحدة الالكترتون فولت . ولقد استخدم بولنك الجذر التربيعي لـ Δ لانه يعطي قيما اكثر تناسقا لكهروسالبية الذرات غير ان هذه المعادلة لاتعطي سوى قيما للفروق بين كهروسالبيات العناصر . ولكي يصبح بالامكان اعطاء قيمة واحدة لكهروسالبية العنصر ، فقد افترض بولنك المقدار (3.39) الكترتون فولت كأعلى قيمة لكهروسالبية ذرة الفلور باعتبارها أعلى الذرات كهروسالبيية . وباستخدام الطريقة الموضحة أعلاه تمكن من ترتيب العناصر فيما يسمى " سلم الكهروسالبية " : "Electronagativity scale" وفي الجدول (5-2) تثبيت لمجموعة من قيم الكهروسالبية للعديد من الذرات مقاسة بالالكترتون فولت .

هذا الجدول يوضح بعضا من قيم السورجتها هوية : 5-2 بالجدول

١٢٥٦
٢٢١



شكل 5-2 : قيم الكهروسالبية لبعض عناصر الجدول الدوري .

جدول 5-2 : قيم الكهروسالبية (بالإلكترون فولت) لبعض العناصر

I	II	III	IV	III	II	I
H 2.1						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0			As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0			Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5

تشير الأرقام الرمانية في الجدول إلى أعداد تأكسد الذرات في الجزيئات المستعملة لحساب قيم الكهروسالبية .

هناك علاقة بين قيم الكهروسالبية للعناصر المقاسة بطريقة بولنك EN_p وتلك المقاسة بطريقة مولينكن EN_m وهذه العلاقة هي :

$$EN_p = 0.336 (EN_m - 0.615)$$

حيث EN_m في هذه العلاقة محسوبة من قيم (EA , IP) القياسية وليست تلك المقاسة على أساس حالته التكافؤية .

حجوم الذرات والايونات

انه لمن الصعوبة قياس حجم الذرة لسبب واحد هو ان احتمالية تواجد الالكترونات لا يمكن ان تساوي صفر ، حتى على مسافات بعيدة من النواة نظرا لكون الالكترون يتحرك بصورة دائمية وعدم امكاننا من تحديد

موقعه بصورة مضبوطة . لذلك وجد انه من الافضل ان تقاس انصاف اقطار تمثل الحجوم النسبية للذرات او الايونات وذلك بقياس المسافات بين هذه الذرات او الايونات في مركباتها . ويعود سبب ذلك الى ان احتمالية تواجد الالكترونات وانتشارها تتغير لحد ما بالذرات المجاورة في هذه المركبات . واستنادا الى ذلك تقسم انصاف الاقطار حسب المركبات الى :

1- انصاف اقطار أصرية Bond Radii

وتكون على نوعين :

(a) أنصاف اقطار ذرية Atomic Radii

ويعين هذا عادة اما بقياس المسافات بين نوى ذرات العناصر في الحالة الصلبة كما في الفلزات والسبائك (وتسمى كذلك بانصاف الاقطار الفلزية او المعدنية (Metallic Radii) كما في قياس $K-K$ في جزيئة K_2 في الحالة الصلبة . او من قياس المسافات بين نوى الذرات في الجزيئات الغازية (انصاف اقطار تساهمية (Covalent Radii) كما في قياس $K-K$ في جزيئة K_2 الغازية .

(b) انصاف اقطار أيونية (بلورية) Ionic Radii كما في المركبات الايونية .

2- انصاف اقطار غير أصرية

مثل انصاف اقطار فان درفال Vander Waal's Radii والتي سنأتي على شرحها لاحقا .

انصاف الاقطار الذرية Atomic Radii

يعرف نصف القطر الاكثر احتمالا للذرة most probable radius بأنه المسافة المحصورة بين مركز النواة والمستوى الخارجي للدقيقة الذرية ويمكن تعيين هذه المسافة بواسطة حيود الاشعة السينية والطرق الطيفية للذرات المرتبطة . وبصورة عامة فإنه :

1- تزداد انصاف الاقطار لذرات المجموعة الواحدة بزيادة العدد الذرية وذلك بسبب ازدياد عدد الكم الرئيسي (n) بشكل ملحوظ ، بينما لاتزداد

الشحنة المؤثرة للنواة (Z^*) الا ازدياداً طفيفاً نتيجة لازدياد عامل الحجب .
ان الجدول (6-2) يوضح التغيير في انصاف الاقطار الذرية عبر المجموعة
الاولى في الجدول الدوري ، كذلك يوضح التغيير في عدد الكم الرئيسي
و ثابت الحجب والشحنة المؤثرة للنواة .

جدول 6-2 : التغيير في ثابت الحجب والشحنة المؤثرة للنواة وانصاف
الاقطار الذرية لعناصر المجموعة Ia .

Element العنصر	Li	Na	K	Rb	Cs
n عدد الكم الرئيسي	2	3	4	5	6
S ثابت الحجب	1.7	8.8	16.8	33.8	52.8
Z^* الشحنة المؤثرة	1.3	2.2	2.2	2.2	2.2
r نصف القطر الذري (انكستروم)	1.35	1.54	1.96	2.11	2.35

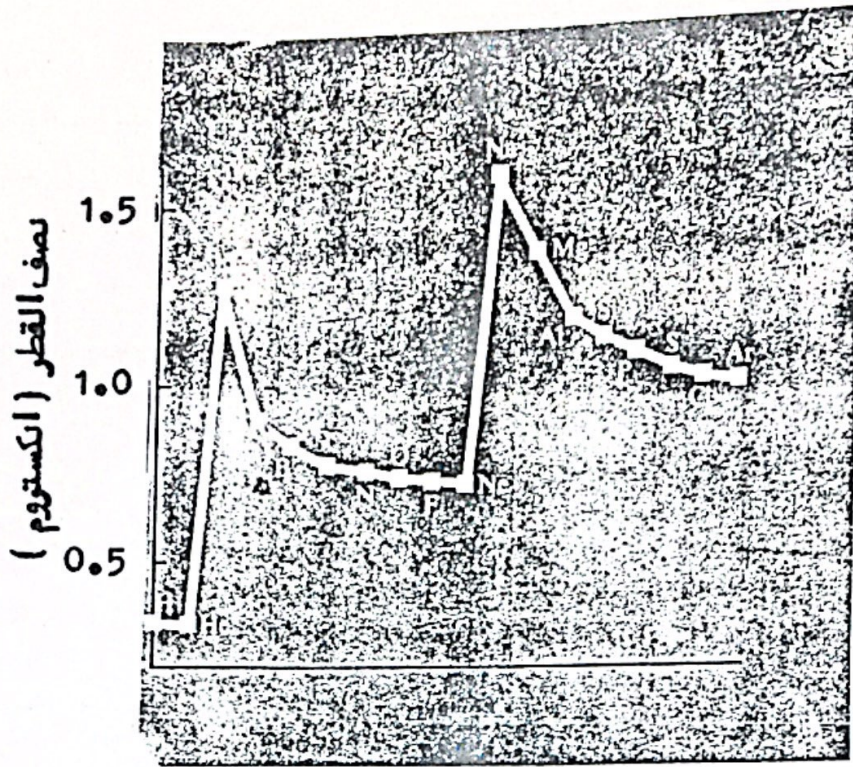
2- تقل لنصاف الاقطار الذرية لعناصر الدورة الواحدة بازياد العدد
الذري نظراً للزيادة المطردة في الشحنة المؤثرة للنواة (Z^*) بينما يبقى
عدد الكم الرئيسي (n) ثابتاً كما يتضح من المعطيات في الجدول (7-2) .
كذلك يوضح الشكل (6-2) انصاف اقطار عناصر الدورة الثانية القصيرة

في الجدول الدوري .
 3- تحدث زيادة مفاجئة في انصاف الاقطار كلما بدأت دورة جديدة في
 الجدول الدوري ، يعقبها تقلص تدريجي بسبب الزيادة في عدد الكم
 الرئيسي (n) مع انخفاض في الشحنة المؤثرة للنواة (Z^*) .

جدول 7-2 : التغيير في ثابت الحجب والشحنة المؤثرة للنواة وانصاف الاقطار
 الذرية لعناصر الدورة الثانية في الجدول الدوري .

العنصر Element	Li	Be	B	C	N	O	F
S ثابت الحجب	1.7	2.05	2.40	2.75	3.1	3.45	3.80
Z^* الشحنة المؤثرة للنواة	1.3	1.95	2.60	3.25	3.9	4.55	5.2
r نصف القطر الذري (بالانكستروم)	1.35	0.90	0.80	0.77	0.70	0.66	0.64

ومثال على ذلك نجد ان نصف قطر الاركون (Ar) الذي يقع في نهاية
 الدورة الثالثة هو (1.91) انكستروم ، بينما نصف قطر البوتاسيوم (K)
 الذي يقع في بداية الدورة الرابعة هو (2.03) انكستروم ، في حين ان
 نصف قطر الكالسيوم (Ca) هو (1.74) انكستروم .



الشكل 6-2 : انصاف اقطار عناصر الدورات القصيرة في الجدول الدوري

انصاف الاقطار التساهمية Covalent Radii

لغرض تفهم طبيعة نصف القطر التساهمي للذرة والطرق المستعملة لقياسه وجد انه من الافضل توضيح ذلك بمثال :

اذا تصورنا وجود اصرة مفردة بين ذرات متشابهة كما في $Cl - Cl$ مثلا ، يمكننا ان نعرف نصف القطر التساهمي الاحادي للذرة بأنه نصف طول الاصرة التساهمية التي تربط ذرتين متشابهتين ، وبذلك فان المسافة $Cl - Cl$ والتي تبلغ (1.988) انكستروم سوف تعطي نصف قطر تساهمي لذرة الكلور مقداره (0.994) انكستروم . وبطرق مشابهة تم الحصول على انصاف اقطار الذرات الاخرى . فقد وجد ان نصف القطر التساهمي لذرتي الكربون في جزيئة الايثان $CH_3 - CH_3$ هو عبارة عن

نصف المسافة بين ذرتي الكربون في الجزيئة والتي يبلغ طولها (1.547) انكستروم .

اما المسافات البينية بين الذرات فيمكن الحصول عليها بطرق مختلفة منها استخدام الاشعة السينية للمواد الصلبة . ومن نتائج الحيود النيتروني والالكتروني وكذلك من الدراسات الطيفية للجزيئات الغازية . وقد اظهرت التجارب مايلي :-

1- ان نصف القطر التساهمي لعنصر معين يبقى ثابتا في جميع المركبات التي يدخل العنصر في تركيبها مادامت مضاعفات الاصرة ثابتة . فالمسافة بين ذرتي الكربون المرتبطتين باصرة احادية كما في جزيئة الايثان CH_3-CH_3 ، تساوي (1.547) انكستروم وهي مساوية تقريبا للمسافة بين ذرتي الكربون في كثير من الهيدروكربونات المشبعة والتي تتراوح اقيامها (1.52-1.55) انكستروم .

2- ان نصف القطر التساهمي لعنصر معين يتناقص بازيداد عدد الاواصر التساهمية او بمعنى اخر ان طول الاصرة التساهمية بين ذرتي عنصرين يقل كلما زادت رتبة الاصرة (Bond order) ويتوضح ذلك بالاواصر الموجودة بين ذرات النيتروجين وكمايلي :

نوع الاصرة	طول الاصرة (انكستروم)	نصف القطر التساهمي (انكستروم)
N—N	1.45	0.725
N=N	1.25	0.625
N≡N	1.10	0.550

وكما ان للذرة نصف قطر تساهمي احادي فانه يتضح مما سبق وجود انصاف اقطار تساهمية ثنائية وثلاثية ايضا .

3- يمكن الاستعانة بقيم انصاف الاقطار التساهمية للذرات للحصول على قيم مضبوطة لاطوال الاواصر التساهمية التي تربط بين الذرات غير المتشابهة . وكمثال على ذلك حساب طول الاصرة التساهمية التي تربط بين ذرتي الكربون والسليكون في المركبات التي يشتركان بها وذلك من معرفة نصف القطر التساهمي لذرة الكربون والذي وجدنا سابقا انه يساوي (0.77) انكستروم . ونصف القطر التساهمي لذرة السليكون والذي يساوي (1.177) انكستروم وهو عبارة عن نصف المسافة Si-Si والتي تساوي (2.34) انكستروم .

وبذلك فان المسافة بين ذرتي الكربون والسليكون (C-Si) في المركبات التي يشتركان بها يجب ان تساوي

$$1.77 + 0.77 = 1.94 \text{ \AA}$$

وقد اظهرت التجارب صحة هذا المقدار ، فلقد وجد بأن المسافة بين ذرتي الكربون والسليكون في رباعي مثيل السيلين tetramethyl silane (CH₃)₄ Si تساوي (1.93) انكستروم . وبطريقة مشابهة وجد ان طول الاصرة C-F في جزيئة فلوريد المثل methyl fluoride (CH₃-F) تساوي :

$$0.77 + 0.71 = 1.48 \text{ \AA}$$

حيث ان (0.77) انكستروم هو نصف قطر ذرة الكربون و (0.71) انكستروم هو نصف المسافة F-F والتي تساوي (1.42) انكستروم في جزيئة F₂ . اما القيمة العملية لطول الاصرة C-F ، فهي تساوي (1.38) انكستروم وهذا الاختلاف بين القيمة النظرية والعملية يعود الى وجود الصفة الايونية الجزئية للاصرة C-F . وتعمل هذه الصفة عادة على زيادة قوة الاصرة والتي تعمل بدورها على تقليل المسافة بين الذرتين ، لذلك فان نصف القطر التساهمي للذرات يمكن استعماله لحساب اطوال الاواصر فقط في حالة وجود صفة ايونية قليلة جدا للاصرة او عدم وجود صفة ايونية مطلقا . ومن الجدول (8-2) يمكننا الحصول على اطوال الاواصر

التالية مقدرة بالانكستروم :

C - Si	1.94 (1.87)	P - Cl	2.09 (2.04)
C - Cl	1.76 (1.77)	Cl - Br	2.13 (2.14)

اما الارقام في داخل الاقواس فتمثل المقادير المقاسة عمليا لاطوال الاواصر هذه . ويتبين مما سبق وجود بعض الاختلاف بين القيمتين العملية والنظرية وذلك لاختلاف خواص الذرات المرتبطة مع بعضها وخاصة الاختلاف في الكهروسالبية للذرات ولاشبات ذلك فلقد اوضح العالمان شوميكر وستيفنسون ، انه عند وجود فرق في الكهروسالبية للذرتين ، فان طول الاصرة التي تربط بينهما عادة تكون اقل من مجموع انصاف الاقطار التساهمية لتلك الذرتين بمقدار معين يعتمد على مقدار الفرق في الكهروسالبية للذرتين المرتبطتين . وقد اقترحا استخدام المعادلة التالية :

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 0.09 (X_A - X_B)$$

حيث X_A ، X_B هي الكهروسالبية للذرتين المرتبطتين A و B على التوالي . اما r_A و r_B فهما انصاف اقطار الذرتين . وترمز r_{A-B} الى المسافة بين نواتي الذرتين المرتبطتين (طول الاصرة) .

4- ان نصف القطر التساهمي يتاثر بنوعية تهجين الذرة . فالمسافة C-C والتي تساوي (1.54) انكستروم هي عبارة عن اصرة تربط بين ذرتي كربون لكل منهما تهجين من نوع sp^3 ، المسافة C=C والتي تساوي (1.33) انكستروم تعود الى الاصرة التي تربط بين ذرتي كربون لكل منهم تهجين من نوع sp^2 . اما الاصرة C≡C فهي تربط بين ذرتي كربون لكل منهم تهجين من نوع sp وطول هذه الاصرة هو (1.21) انكستروم .

ولما كان للمستوى الثانوي 2s في ذرة الكربون نصف قطر اصغر من نصف قطر المستوى الثانوي 2p لذلك فمن المتوقع ان يقل نصف القطر التساهمي كلما ازداد وجود صفة s في الاوربيتالات المهجنة ، وبذلك تكون

جدول 8-2 : انصاف الاقطار التساهمية لبعض عناصر الجدول الدوري
(انكستروم).

H 0.28	C 0.77	N 0.70	O 0.66	F 0.64
	Si 1.17	P 1.10	S 1.04	Cl 0.99
	Ge 1.22	As 1.21	Se 1.17	Br 1.14
	Sn 1.40	Sb 1.41	Te 1.37	I 1.33

انصاف اقطار الكربون وعلى اختلاف تهجينها كالتالي :

$$sp^3, 0.77 \text{ \AA} ; sp^2, 0.74 \text{ \AA} ; sp, 0.70 \text{ \AA}$$

5- ان من المناسب مقارنة طول الاصرة التساهمية مع ثابت القوة وطاقة تفكك الاصرة (bond - dissociation energy) والتي تقل عادة في العناصر الفلزية عنها في اللافلزات ونتيجة لذلك فقد وجد ان نصف القطر التساهمي للعنصر اللافلزي يساوي نصف القطر الذري له ، اما بالنسبة للعناصر الفلزية فتقل انصاف اقطارها التساهمية عن انصاف اقطارها الذرية ويمكن توضيح ذلك بالمقارنة بين انصاف الاقطار الفلزية وانصاف الاقطار التساهمية. مقدرة بالانكستروم لمجموعة من العناصر الفلزية وكما هو مبين ادناه :